

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-097530

(43)Date of publication of application : 11.04.1995

(51)Int.Cl.

C09B 45/48
G03G 9/097

(21)Application number : 05-264065

(71)Applicant : HODOGAYA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1993

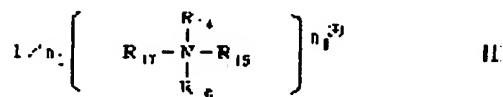
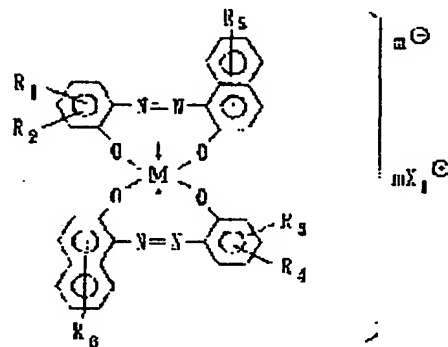
(72)Inventor : SATO SHINICHI
SUZUKI NOBUO
YAMAGA HIROYOSHI
YAMADA TATSUJI

(54) PRODUCTION OF METAL COMPLEX DYE AND TONER CONTAINING THE SAME DYE FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a metal complex dye excellent in electrification properties, dispersibility, etc., and useful for toner for electrophotography by blending NH_4^+ or an ammonium compound cation as a cation part \geq in a specified ratio based on its equivalent amount.

CONSTITUTION: This metal complex dye of formula I [m is 1 to 3; R1 to R6 are each H, a 1 to 30C alkyl, a 1 to 30C alkoxy, a 1 to 30C alkylsulfone, etc.; M is Fe, Cr or Co; X1 is NH_4^+ or an ammonium compound cation of formula II (n1 is 1 to 3; R14 to R17 are each H, a 1 to 30C alkyl, a 7 to 30C aralkyl, etc.)] contains NH_4^+ or an ammonium compound cation as a cation part in an amount of ≥ 80 to 100% based on its equivalent amount. This metal complex dye is produced by using ammonia or an ammonium compound in an amount more than its equivalent amount, i.e., 1.1 to 10 times equivalent in an exchange reaction of the cation part of the metal complex dye.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3392479

[Date of registration] 24.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-97530

(43) 公開日 平成7年(1995)4月11日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 B 45/48

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08

3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平5-264065

(22) 出願日

平成5年(1993)9月29日

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72) 発明者 佐藤 伸一

東京都北区神谷町三丁目7番6号 保土谷
化学工業株式会社東京工場内

(72) 発明者 鈴木 信夫

東京都北区神谷町三丁目7番6号 保土谷
化学工業株式会社東京工場内

(72) 発明者 山鹿 博義

東京都北区神谷町三丁目7番6号 保土谷
化学工業株式会社東京工場内

最終頁に続く

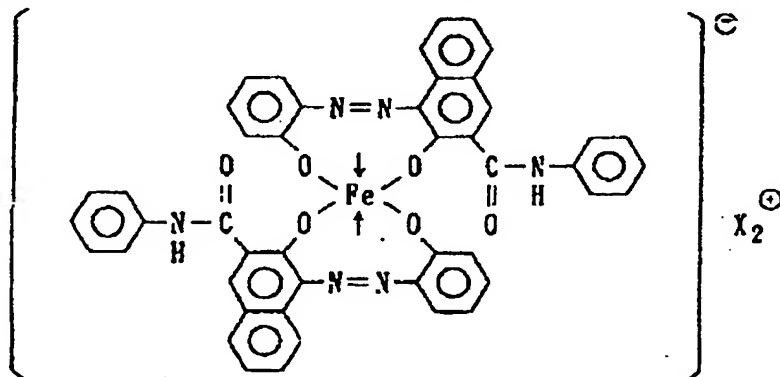
(54) 【発明の名称】 金属錯塩染料の製法および該染料を含有する電子写真用トナー

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 帯電立ち上がりがよく、温度、湿度の影響を受けないトナーおよびそれに用いられる電荷制御剤として作用する金属錯塩染料を提供する。

【構成】 金属錯塩染料のカチオン部の交換反応に於い *

*て、アンモニアまたは、アンモニウム化合物を当量に対して1、1~10倍量を使用することによりカチオン部のNH₄⁺または、アンモニウムカチオンを当量に対して、80~100%含有する例えば次式の金属錯塩染料の製造方法およびこの金属錯塩染料を用いたトナー。

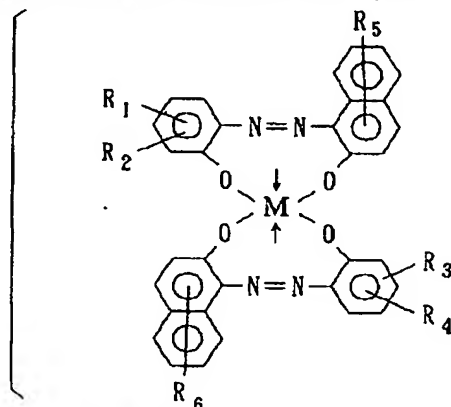


{ 上式において、X₂ はH⁺、Na⁺ またはNH₄⁺ }

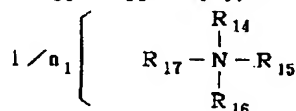
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属錯塩染料のカチオン部の交換反応に於いて、アンモニアまたはアンモニウム化合物を当量に対し1.1～10倍量を使用することによりカチオン部 *



【式(1)においてmは1～3の整数を表す。R₁₋₆は同じであっても異なってもよく、水素原子、C₁₋₁₀のアルキル基、C₁₋₁₀のアルコキシ基、C₁₋₁₀のアルキルスルホン基、C₁₋₁₀のアルキルアミノスルホン基、アセチルアミノ基、スルホンアミド基、ベンゾイルアミノ基、フェニルスルホン基、ニトロ基、ハロゲン原子、水酸基、-COOH、-SO₃H、-COOR₁₁〔R₁₁はC₆₋₁₀の ※



【式中、n₁は1～3の整数を表わす。R₁₄₋₁₇はそれぞれ、水素原子、C₁₋₁₀のアルキル基、C₇₋₁₀のアラルキル基、C₆₋₁₀のアリール基を表わし、それぞれの基中にアミノ基、エーテル基、チオエーテル基、アルコキシ基、水酸基、カルボン酸アミド基、スルホアミド基、ウレタン基、クロロメチル基、ニトロ基、ハロゲン原子(F、Cl、Br)、C₆₋₁₀の芳香族基、C₆₋₁₀の芳香族複素環基、を1個もしくはそれ以上含んでもよい。又R₁₄₋₁₇の基中に4級化されたアミノ基を含んでもよい。又R₁₄₋₁₇の2個は互いに結合して、脂環または芳香族環を形成してもよい。】で表される。】

【請求項2】 金属錯塩染料のカチオン部の交換反応に於いて、アンモニアまたはアンモニウム化合物の使用方法が金属塩化反応の終了後に添加する方法である請求項第1項に記載の金属錯塩染料の製法

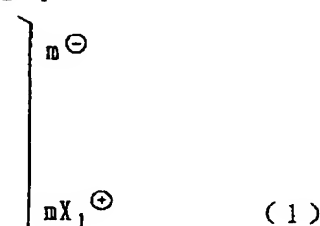
【請求項3】 金属錯塩染料のカチオン部の交換反応に於いて、アンモニアまたはアンモニウム化合物の使用方法が金属錯塩染料のプレスケーキを溶媒中に分散後に添加する方法である請求項第1項に記載の金属錯塩染料の製法

【請求項4】 請求項1に記載の製法により得られた一般式(1)で表される金属錯塩染料を含有する事の特徴とする静電荷像現像用トナー

2

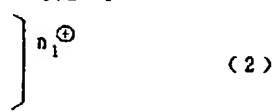
*のNH₄⁺またはアンモニウム化合物カチオンを当量に対して、80～100%含有する事を特徴とする一般式(1)で表わされる金属錯塩染料の製法

【化1】



※アリール基、又はC₁₋₁₀のアルキル基〕、-CONHR₁₂〔R₁₂はC₆₋₁₀のアリール基、又はC₁₋₁₀のアルキル基〕、-CON(R₁₃)₂〔R₁₃はC₁₋₁₀のアルキル基〕を表す。MはFe、CrまたはCoを表す。また、X₁はNH₄⁺又は一般式(2)で表されるアンモニウム化合物カチオンを表す。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真用現像剤であるトナーに有用な金属錯塩染料の製造方法および該金属錯塩染料を含有する電子写真用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式による画像形成プロセスでは、セレン、セレン合金、硫化カドミウム、アモルファスシリコン等の無機感光体や、電荷発生剤と電荷輸送剤を用いた有機感光体に静電潜像を形成し、これをトナーにより現像し、紙やプラスチックフィルムに転写、定着して可視画像を得る。

【0003】

感光体には、その構成により正帯電性と負帯電性があり、露光により印字部を静電潜像として残す場合は逆符号帯電性トナーにより現像し、一方、印字部を除電して反転現像を行う場合は同符号帯電性トナーにより現像する。トナーはバインダー樹脂と着色剤及びその他添加剤により構成されるが、望ましい摩擦帯電性(帯電速度、帯電レベル、帯電安定性等)や経時安定性、環境安全性を付与するため、一般に電荷制御剤が使用される。この電荷制御剤によりトナーの特性は大きく影響を受ける。

【0004】二成分トナーは、キャリアとの摩擦により帯電を起こされる。又、一成分系トナーは、スリーブとの摩擦により帯電を起こされる。帯電したトナーは、感光体上の潜像を現像する。トナーは現像により消費されるので、常に補給されるが、補給されたトナーは帯電を持っていないので、現像部内の攪拌およびスリーブ上の摩擦により、所定の帯電量に立ち上げる。

【0005】トナーの帯電性を制御することはトナーにとって最も重要な事項である。トナーの帯電特性は、その主成分である樹脂に支配されているが、通常、電荷制御剤の注加により所望の摩擦帯電特性を得ることが行われている。近年の更なる高画質、高信頼性、高速化などへの要求から、従来以上に精密な帯電制御が必要となり、特に帯電の立ち上がりが早く、環境や経時変化に対して安定な電荷制御剤が強く求められてきている。

【0006】良好な現像を行なうには、所定の帯電量に、補給トナーをいかに早く立ち上げるかが、トナーに要求される特性の一つとなっている。もし、立上りが悪いトナーであった場合は、低帯電トナーが発生し、十分に感光体上に移行せず、濃度低下の原因となり、加えてトナー飛散を起こし、複写物上の地汚れ、複写機内の汚染が起ったり、現像剤の劣化が早くなったりする。

【0007】低速複写機の場合は、ある程度、現像部内の攪拌でカバーできるが、高速機になればなるほど補給されたトナーが、現像部内から感光体上に移行されるのが早いので、素早い帯電の立上りが求められる。又、一成分系トナーの場合はキャリアとの摩擦ではなく、スリーブとの摩擦のみで帯電を発生させなければならないので、二成分系以上に立上り性が重要となる。

【0008】従来、電荷制御剤として、例えばニグロシン、アニリンブラック、フタロシアニン顔料、金属錯塩染料が知られているが、提案されている電荷制御剤は樹脂との相溶性の関係もありトナーを製造する際に樹脂となかなか均一に混じり合わず、トナーの諸特性にいろいろな問題を残している。

【0009】トナーの場合、特に電荷制御剤の樹脂への均一分散は、非常に重要であり、この分散性が悪い場合、トナーの粒子に均一に電荷制御剤が混入せず、トナ*

*の品質の不均一化が起り、帯電の立ち上がりの低下、経時変化が起りやすくなる。従来電子写真用トナーとして多くの金属錯塩染料が知られている。

【0010】例えば、金属錯塩染料を含有する電子写真用トナーが特開昭57-141452号公報、特開昭58-111049号公報、特開昭61-101558号公報、特開昭61-155463号公報、特開昭61-155464号公報、特開昭62-177561号公報、特開昭62-116946号公報、特開平2-153362号公報等の公報に記載されているが、それらの提案されている金属錯塩染料を使用したトナーは、高温および高湿において、電荷が安定しない等の挙動を示す問題を残しており、未だトナー用電荷制御剤として満足できるものではない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の上記課題を解決し、帯電の立ち上がりがよく、連続使用による繰り返し、現象を行っても温度、湿度の変化に影響を受けず、長時間安定した画像を再現することのできる性能のよいトナーを提供することを目的とするものである。

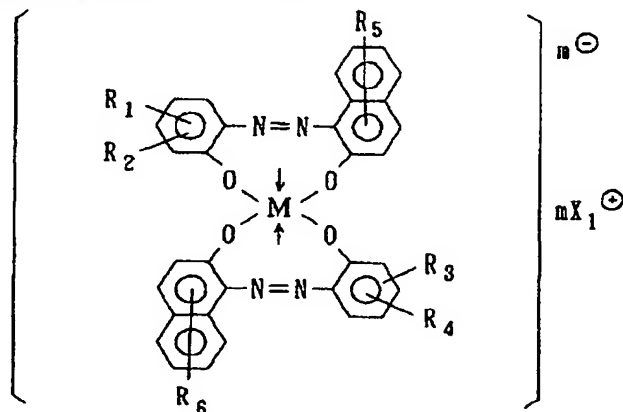
【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決するために種々検討した結果、金属錯塩染料の対イオンである NH_4^+ 又はアンモニウム化合物カチオンの当量に対する交換率が高率である場合、分散性が極めて良好であるという特徴を有していることを見だし、かつ、この金属錯塩染料を用いたトナーが先に述べた課題、すなわち帯電の立ち上がりを早め、帯電性能を安定化させて、トナーの飛散や画像欠陥の発生を防ぐ等の課題を解決するものであることを見極め、本発明を完成させた。

【0013】即ち、本発明は、カチオン部の NH_4^+ 又はアンモニウム化合物カチオンが当量に対して、80%以上である事の特徴とする一般式(1)

【0014】

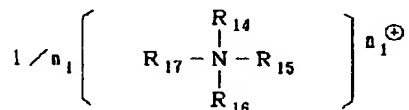
【化 3】



【0015】(一般式(1))において、 m は1から3の整数を表す。 R_{1-3} は、同じであっても異なってもよく、水素原子、 C_{1-3} のアルキル基、 C_{1-3} のアルコキシ基、 C_{1-3} のアルキルスルホン基、 C_{1-3} のアルキルアミノスルホン基、アセチルアミノ基、スルホンアミド基、ベンゾイルアミノ基、フェニルスルホン基、ニトロ基、ハロゲン原子、水酸基、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOR_{11}$ [R_{11} は C_{6-30} のアリール基、又は C_{1-30} のアルキル基]、 $-CONHR_{12}$ [R_{12} は C_{6-30} のアリール基、又は C_{1-30} のアルキル基]、 $-CON(R_{13})_2$ [R_{13} は C_{1-30} のアルキル基]を表す。また M はFe、CrまたはCoを表す。また X_1^+ は、 NH_4^+ または下記一般式(2)で表されるアンモニウム化合物カチオンを表す。}

【0016】

【化 4】



【0017】(式中、 n_1 は1~3の整数を表す。 R_{1-17} はそれぞれ、水素原子、 C_{1-30} のアルキル基、 C_{6-30} のアラルキル基、 C_{6-30} のアリール基を表わし、それぞれの基中にアミノ基、エーテル基、チオエーテル基、アルコキシ基、水酸基、カルボン酸アミド基、スルホアミド基、ウレタン基、クロロメチル基、ニトロ基、ハロゲン原子(F、Cl、Br)、 C_{6-30} の芳香族基、 C_{6-30} の芳香族複素環基、を1個もしくはそれ以上含んでもよい。又 R_{1-3} の基中に4級化されたアミノ基を含んでもよい。又 R_{1-17} の2個は互いに結合して、脂環または芳香族環を形成してもよい。)}で表わされる金属錯塩染料の製法及び該染料を含有することを特徴とする電子写真用トナーを提供することにある。

【0018】一般式(1)の金属錯塩染料は、通常ジアゾ化、カップリングして得られたモノアゾ化合物を公知の方法で、金属錯塩化し得られた金属錯塩染料をアンモニア水又は、アンモニウム化合物で処理すると得られる。しかしながらこの様にして得られた式(1)の金属錯塩染料は、 NH_4^+ 又はアンモニウム化合物カチオンの交換率が当量に対し、20~60%のものしか得られない。

【0019】金属錯塩化反応に用いる金属錯塩化剤には、公知のものが用いられる。例えば、クロムサリチル酸ナトリウム、コバルトサリチル酸ナトリウム、酢酸クロム、酢酸コバルト、酢酸第二鉄、硫酸クロム、硫酸コバルト、硫酸第二鉄、塩化クロム、塩化コバルト、塩化第二鉄等が挙げられる。使用量はアミノフェノール化合物1モルに対して、0.5~10モルの範囲が好ましい。また、金属錯塩化反応時サリチル酸を使用してもよい。使用量はアミノフェノール化合物1モルに対して、

0.01~10モルが好ましい。

【0020】前記したように、樹脂への分散性が優れることによって、帯電の立ち上がりを早め、帯電性能を安定化させて、トナーの飛散や画像欠陥の発生を防ぐ等の課題を解決する為には、一般式(1)の金属錯塩染料中の NH_4^+ 又はアンモニウム化合物カチオンの交換率が当量に対し、80%以上あることが必要である。本発明者らは、この点について鋭意研究した結果、この目的を達成する為には、金属錯塩染料を処理するアンモニア又はアンモニウム化合物を理論量より過剰に使用することが必要であるとの結論に達した。即ち、アンモニアまたはアンモニウム化合物の使用量は、1.1~10当量が必要である。また、金属錯塩染料をアンモニアまたはアンモニウム化合物で一旦処理した後濾過し、プレスケーキを再び水、グリコール、メタノール、アセトン等の溶媒中に分散した後、アンモニアまたは、アンモニウム化合物で再度処理する方法でも対イオン交換率を80%以上に上げることが出来る。金属錯塩染料のカチオン部を NH_4^+ に交換する場合、アンモニア水の他に、硝酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、重碳酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム等の無機アンモニウムを使用することも出来る。

【0021】以上に説明した本発明の金属錯塩染料は、樹脂への分散性が良好で、該金属錯塩染料を用いたトナーは帯電の立ち上がりが良好で低温低湿及び高温高湿での環境下で、長時間使用しても従来問題のあったトナーの帯電不安定性やトナーの飛散も解決出来、その結果、鮮明な現像画像が得られる。

【0022】2成分系トナーの一般的製造方法ではボールミルその他の、ミキサーに先づ、バインダー樹脂を入れ、着色剤、電荷制御剤、ワックスを添加して、予備混合した後、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等で一般に150℃以下で混練りを行う。さらに微粉碎した後、分級し、5~25 μm のトナーが得られる。一方、一成分系トナーでは、着色剤の代わりに磁性粉を使用し、上記方法でトナーが得られる。又、2成分系トナーに磁性粉を添加する方法が開示されている。

【0023】本発明では、上記電荷制御剤として、本発明の金属錯塩染料を使用する事を特徴とするものである。上記化合物をトナーに添加する方法としてはトナー内部に添加する方法と外添する方法とがあるが通常内添の方が好ましい。内添する場合、これらの化合物の使用量はバインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが他の性能を考慮するとトナー重量当たり0.1~15重量%、好ましくは、0.5~10重量%の範囲で用いられる。又、外添する場合はトナー重量当たり0.01~10重量%が好ましい。該金属錯塩染料は、0.1~25 μm の粒子が好ましい。

【0024】トナー用バインダー樹脂として好適なものとしては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体、スチレン-置換スチレン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル系の共重合体、スチレン-メタアクリル酸エステル系の共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル系、ポリエチレン、ポリエステル、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、変成ロジン、フェノール樹脂などの単独あるいは混合して用いることができる。

【0025】また、定着性を向上させるために例えば低分子量ポリエチレン、低分子量ポリブデン、低分子量ポリプロピレン、あるいはマレイン酸エチルエステル、マレイン酸ブチルエステル、ステアリン酸エチルエステル、ステアリン酸ブチルエステル、パルミチン酸セチルエステル等の樹脂酸エステル、あるいはステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、ラウリル酸アミド、エチレンビスステアリロアミド等のアミド系のワックス、カルバナワックス等を用いることができる。

【0026】着色物質としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ソルベントイエロー18、C. I. ディスパーズイエロー33、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ソルベントレッド19、C. I. ピグメントブルー15、C. I. ピグメントブラック1、C. I. ソルベントブラック3、C. I. ソルベントブラック22及びカーボンブラックなどをあげることができる。しかし、従来よりトナー用着色剤として使用されてきたその他のものも適用可能である。これら化合物の着色物質としてのトナー中の量は3~10重量%が好ましい。

【0027】本発明のトナー粉は、本発明では、電荷制御剤組成物をバインダー樹脂に対し重量比で0.1~50重量%の範囲で溶解調合し、固化した後、ハンマーミルその他の粉砕機で粗粉砕、さらにジェットミル粉砕機で微粉砕した後、気流分級機にて分級して調製するか、または、バインダー樹脂モノマーに重合開始剤を加え、これにこの電荷制御剤組成物をモノマーに対して重量比で0.1~50%の範囲で加え、混合物を水中に懸濁しながら重合することにより製造することができる。この際、着色剤として染料あるいはカーボンなどを加えても差支えない。

【0028】また本発明のトナーは、必要に応じて添加剤を混合した場合よりよい結果が得られる。添加剤としては、たとえばテフロン、ステアリン酸亜鉛の如き滑剤あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素等の研磨剤、あるいは例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化スズ等の導電性付与剤、あるいは低分子量ポリエチレンなどの定着助剤等がある。これらの添加

剤はトナーと同極性もしくはほとんど帯電を示さないものを使用した時に本発明の効果を一層ひきたたせる。

【0029】このようにして製造されたトナーは、キャリアとの摩擦により静電像の現像に適した帯電量を与え、長時間現像の繰返しにおいても、温度、湿度の変化の影響を受けず、帯電量は一定に保持されており、帯電分布も均一で、しかも、一定に保持されている。キャリアとしては鉄粉、磁性コアをスチレン-メチルメタクリレート共重合体、シリコーン樹脂、スチレン-メチルメタクリレート共重合体とシリコーン樹脂の混合樹脂、四フッ化スチレン重合体などで被覆したキャリアなど公知のものがすべて使用できる。

【0030】また、本発明に係る金属錯塩染料は磁性粉を含有するいわゆる一成分系のトナーに使用しても優れた帯電特性を与える。またカプセルトナーおよび重合トナーに用いることもできる。磁性粉として使用される磁性材料としては、鉄、ニッケル、コバルト、などの金属微粉末、鉄、コバルト、銅、アルミニウム、ニッケル、亜鉛のような金属の合金、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタンのような金属酸化物、鉄、マンガ、ニッケル、コバルト、亜鉛などのフェライト、チタバナジウム、チタクロムのようなチタ化物、炭化タングステン、炭化ケイ素のような炭化物およびこれらの混合物などが使用出来る。磁性粉としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの酸化鉄が好ましい。

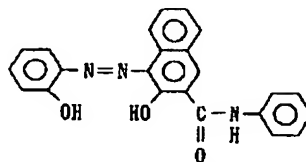
【0031】以下、対イオン交換率の高い金属錯塩染料の製造例およびトナーとしての使用例を実施例として挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれ等の実施例によって限定されるものではない。なお実施例中に記載の各成分の量、部は特に断りのない限り重量部を示す。

【0032】製造例1

10.9部の2-アミノフェノールを20部の濃塩酸および水400部と共にかきまぜた後、氷冷し0~5℃とし、亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、同温で2時間かきまぜてジアゾ化した。このジアゾ化物を0~5℃で水300部、10部の水酸化ナトリウムおよび26.3部の3-ヒドロキシ-2-ナフトアニリドの混合液に注入し、カップリング反応を行った後、次に示す構造式を有するモノアゾ化合物を単離した。

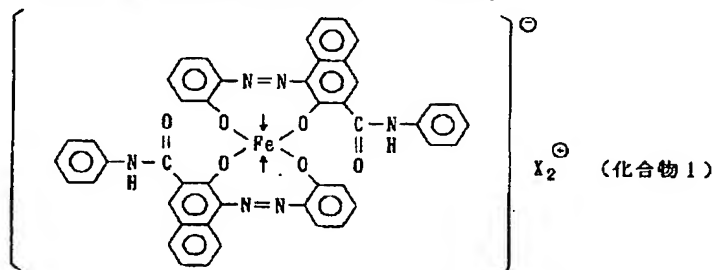
【0033】

【化5】



【0034】このモノアゾ化合物のペーストを150部のエチレングリコールに溶解し、5部の水酸化ナトリウムおよび8.5部の塩化第二鉄を加え、110~120

℃で2時間かきまぜ、錯塩化を行った後、常温まで冷却し、析出した生成物を口別、単離したウェットケーキを再び水400部に分散した。次に15部の28%アンモニア水(5当量)を加え、1時間かきまぜて生成物を口*

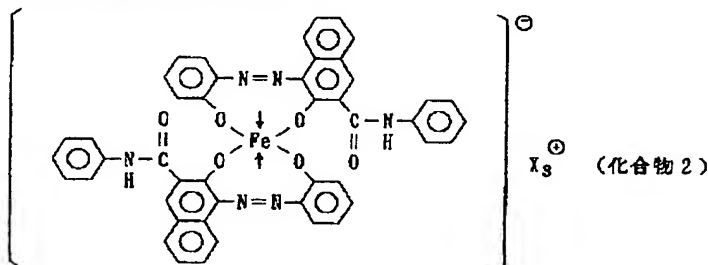


【0036】(化合物1において、 X_2 は H^+ 、 Na^+ または NH_4^+)

【0037】この化合物1を元素分析した結果、対イオンが NH_4^+ である NH_4 体が80%含まれていた。

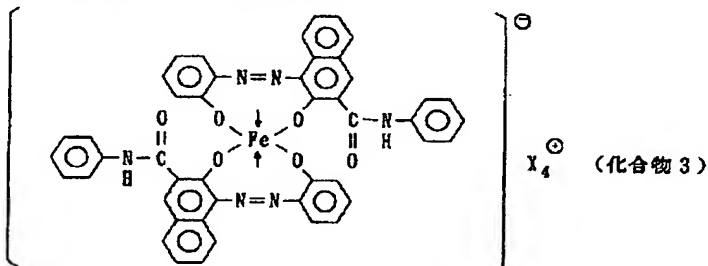
【0038】製造例2

使用した28%アンモニア水の使用量を3部(1当量)に変えた以外は合成例1と同様に鉄錯塩染料を合成し ※



【0040】(化合物2において X_3 は H^+ 、 Na^+ または NH_4^+)

【0041】次に残りの半分のウェットケーキを再び水200部に分散し、6部の28%アンモニア水を加え、1時間かきまぜて生成物を口別単離して、黒褐色微粉末★



【0043】(化合物3において X_4 は H^+ 、 Na^+ または NH_4^+)

【0044】実施例1

スチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体樹脂〔ハイマーTB-1000三洋化成(株)製〕88部、低分子量ポリプロピレン〔ビスコール550-P三洋化成(株)製〕5部、カーボン〔#44 三菱化成(株)製〕5部、化合物1を2部、の材料をケミカルミキサーに入れ10分間予備混合後、120℃で熱ロールミルを用い、熔融混練し、さらに粉砕分級して、粒径5~25

* 別単離し、乾燥して下記式で示される黒褐色微粉末の鉄錯塩染料(化合物1)を得た。

【0035】

【化6】

※た。得られた鉄錯塩染料のウェットケーキを2分割し、半分を乾燥し黒褐色微粉末の鉄錯塩染料(化合物2)を得た。この化合物2を元素分析した結果、対イオンが NH_4^+ である NH_4 体が40%含まれていた。

【0039】

【化7】

★の鉄錯塩染料(化合物3)を得た。この化合物3を元素分析した結果、対イオンが NH_4^+ である NH_4 体が85%含まれていた。

【0042】

【化8】

μmのトナーを得た。このトナー3部に対し、シリコンコートフェライトキャリアー97部を混合して、現像剤を調製した。また、このトナーを現像装置に入れ、連続複写を行い画像テストを行ったところ、スタート時、良好な画像が得られ、その画像品質は5万枚後も変わらず、トナー飛散やオフセットの発生もなかった。さらに35℃、85%RHの高温高湿及び10℃、30%RHの低温低湿環境下でも、常温常湿環境下での複写と同等の画像品質が得られた。またトナー飛散やオフセットも発生しなかった。

【0045】比較例1

化合物1を化合物2に代えた以外は、実施例1と同様にトナーを作製した。さらに実施例1と同様に画像テストを行った。その結果初期画像はカブリのない鮮明な画像が得られたが、1000枚ごろからカブリのある不鮮明な画像となった。

【0046】実施例2

化合物1を化合物3に代えた以外は、実施例1と同様にトナーを作製した。さらに実施例1と同様にこのトナーを現像装置に入れ、連続複写を行い画像テストを行ったところ、スタート時、良好な画像が得られ、その画像品質は5万枚後も変わらず、トナー飛散やオフセットの発生もなかった。さらに35℃、85%RHの高温高湿及び10℃、30%RHの低温低湿環境下でも、常温常湿環境下での複写と同等の画像品質が得られた。またトナー飛散やオフセットも発生しなかった。

【0047】実施例3

化合物1を2部とスチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体樹脂88部をケミカルミキサーに入れ10分間予備混合後120℃で熱ロールミルを用い、熔融混練した。混練り物をマイクロトームにてスライスし、TEM

(透過型電子顕微鏡)にて観察した。

【0048】図1はTEMの撮影写真であり化合物1の

バインダー樹脂中での分散状態が良好であることを示していた。

【0049】

【図1】

【0050】比較例2

化合物2を2部とスチレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体樹脂88部をケミカルミキサーに入れ10分間予備混合後120℃で熱ロールミルを用い、熔融混練した。混練り物をマイクロトームにてスライスし、TEMにて観察した。

【0051】図2はTEMの撮影写真であり化合物2のバインダー樹脂中での分散状態が不良あることを示していた。

【0052】

【図2】

【0053】製造例1と同様に、金属錯塩化剤として塩化第二鉄またはクロムサリチル酸ナトリウムまたはコバルトサリチル酸ナトリウムを用いて錯塩化反応を行った。さらに、カチオン交換時アンモニア水又は、アンモニウム化合物をアミノフェノール化合物に対し5当量使用してカチオン交換して化合物4~13を製造し、実施例4~13に使用した。また製造例2で化合物2を製造した様に、錯塩化剤として塩化第二鉄またはクロムサリチル酸ナトリウムまたはコバルトサリチル酸ナトリウムを用いて錯塩過した後、アンモニア水又は、アンモニウム化合物を1当量使用してカチオン交換して化合物14~23を製造し、比較例3~12に使用した。結果は表1~4に示した。表1~4において、使用したバインダー樹脂と各評価項目の判定基準は次のとおりである。

【0054】バインダー樹脂

A：スチレン-アクリル酸共重合体〔ハイマーSBM-73 三洋化成(株)製〕

B：スチレン-アクリル酸共重合体〔ハイマーTB-1000 三洋化成(株)製〕

C：ポリエステル〔HP-313 日本合成化学(株)製〕

D：ポリエステル〔HP-320 日本合成化学(株)製〕

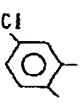
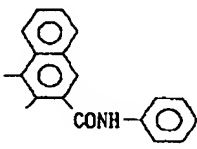
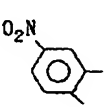
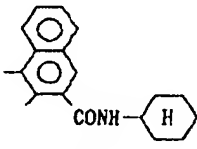
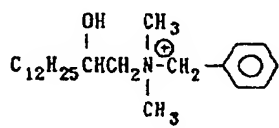
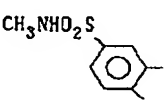
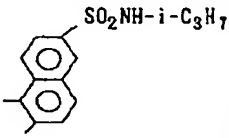
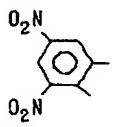
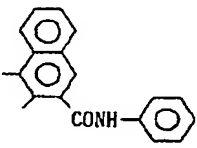
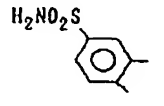
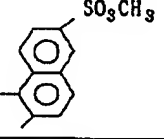
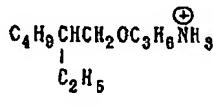
【0055】判定 : ○は実用上問題なし

×は実用上問題あり

【0056】

【表1】

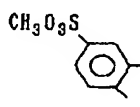
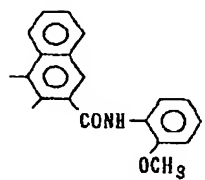
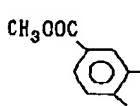
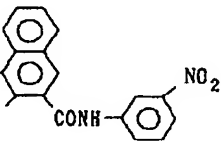
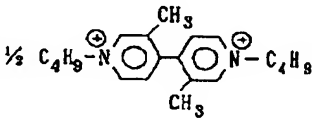
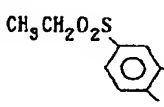
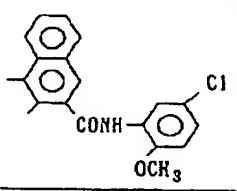
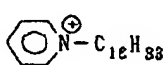
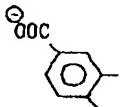
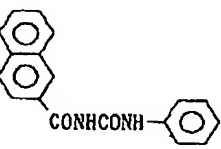
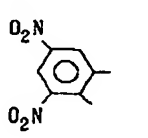
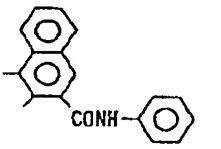
表 1

	電荷制御剤 $\left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{D} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{D}-\text{N}=\text{N}-\text{C} \end{array} \right] \text{M} \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{D}-\text{N}=\text{N}-\text{C} \end{array} \right] \text{X}^{\oplus}$					化合物No.
	C	D	M	X^{\oplus}	Xの含有率	
1			Fe	NH_4^{\oplus}	99%	4
2	同上	同上	Fe	同上	20%	14
3			Cr		91%	5
4	同上	同上	Cr	同上	40%	15
5			Co	NH_4^{\oplus}	88%	6
6	同上	同上	Co	同上	31%	16
7			Cr	NH_4^{\oplus}	98%	7
8	同上	同上	Cr	同上	40%	17
9			Fe		85%	8
10	同上	同上	Fe	同上	59%	18

【0057】

【表2】

表 2

	電荷制御剤					化合物No
	C	D	M	X [⊖]	Xの含有率	
	$\left[\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{D} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{D}-\text{N}=\text{N}-\text{C} \end{array} \right]^\ominus \text{X}^\oplus$					
11			Fe	NH ₄ [⊕]	86%	9
12	同上	同上	Fe	同上	47%	19
13			Cr		88%	10
14	同上	同上	Cr	同上	52%	20
15			Co		92%	11
16	同上	同上	Co	同上	33%	21
17			Fe	3 C ₁₄ H ₂₉ NH ₃ [⊕]	87%	12
18	同上	同上	Fe	同上	15%	22
19			Fe	NH ₄ [⊕]	98%	13
20	同上	同上	Fe	同上	55%	23

【0058】

【表3】

表 3

実施例	化合物 No	樹 脂	着 色 剤	ト ナ ー の 評 価					
				帯電量 ($\mu\text{C/g}$)		画像品質		環 境 安定性	カブリ トナー飛散
				初 期	5万枚	初 期	5万枚		
4	4	B	#44 (三菱化成社製)	-23.5	-23.6	○	○	○	○/○
5	5	B	"	-22.0	-21.8	○	○	○	○/○
6 ¹⁾	6	B	"	-22.3	-22.1	○	○	○	○/○
7 ¹⁾	7	A	"	-19.1	-19.5	○	○	○	○/○
8	8	A	R-400R (キャボット社製)	-19.0	-19.2	○	○	○	○/○
9	9	A	"	-22.3	-22.0	○	○	○	○/○
10 ²⁾	10	B	"	-19.4	-19.8	○	○	○	○/○
11	11	B	"	-19.0	-19.5	○	○	○	○/○
12 ²⁾	12	C	#1000 (三菱化成社製)	-21.1	-19.8	○	○	○	○/○
13	13	D	"	-22.8	-22.6	○	○	○	○/○

1) シリコンコートフェライトの代りに鉄粉キャリアーを使用した。

2) シリコンコートフェライトの代りにフッ素樹脂コーティングフェライトキャリアーを使用した。

【0059】

* * 【表4】

表 4

比較例	化合物 No	樹 脂	着 色 剤	ト ナ ー の 評 価					
				帯電量 ($\mu\text{C/g}$)		画像品質		環 境 安定性	カブリ トナー飛散
				初 期	5万枚	初 期	5万枚		
3	14	B	#44 (三菱化成社製)	-18.7	-14.0	×	×	×	×/×
4	15	B	"	-18.8	-15.0	×	×	×	×/×
5 ¹⁾	16	B	"	-19.3	-16.8	○	×	×	×/×
6 ¹⁾	17	A	"	-19.0	-17.1	○	×	×	×/×
7	18	A	R-400R (キャボット社製)	-18.7	-14.0	×	×	×	×/×
8	19	A	"	-18.3	-15.5	×	×	×	×/×
9 ²⁾	20	B	"	-17.9	-15.8	×	×	×	×/×
10	21	B	"	-17.0	-15.8	×	×	×	×/×
11 ²⁾	22	C	#1000 (三菱化成社製)	-18.7	-15.1	×	×	×	×/×
12	23	D	"	-19.4	-16.8	○	×	×	×/×

1) シリコンコートフェライトの代りに鉄粉キャリアーを使用した。

2) シリコンコートフェライトの代りにフッ素樹脂コーティングフェライトキャリアーを使用した。

【0060】

【発明の効果】各実施例と比較例から金属錯塩染料中の NH_4^+ または、アンモニウム化合物カチオンの交換率が当量に対して80%以上である場合、金属錯塩染料の樹脂への分散が極めて良好となり、トナー粒子各々が良好

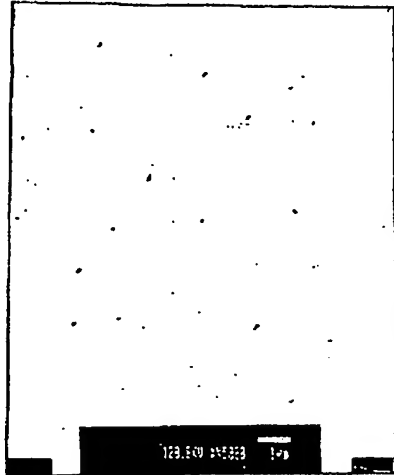
50

な帯電特性、即ち、均一な帯電レベルと優れた電荷保持性を有することが可能となっていることが分かる。またこれに伴って、トナー粒子とキャリアーとの分散が短時間で可能となり、帯電の立ち上がりが早くなり、コピースピードの高速化が可能となった。同時にトナーの長寿

命化と低温低湿や高温高湿等の環境変化の影響を受けに＊ ＊ くなった。

【図1】

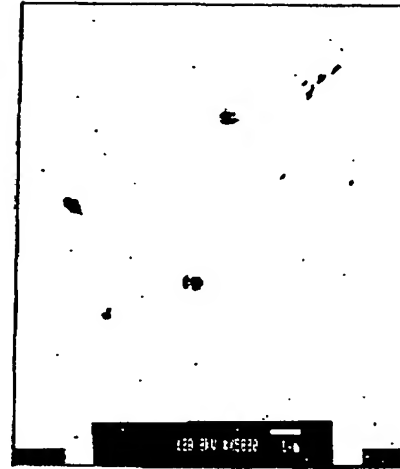
図 1
化合物1のTEM
による撮影写真



複 写

【図2】

図 2
化合物2のTEM
による撮影写真



複 写

【手続補正書】

【提出日】平成8年5月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】化合物1のバインダー樹脂中での分散状態を示したTEM（透過型電子顕微鏡）による撮影写真である。

【図2】化合物2のバインダー樹脂中での分散状態を示したTEM（透過型電子顕微鏡）による撮影写真である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全面

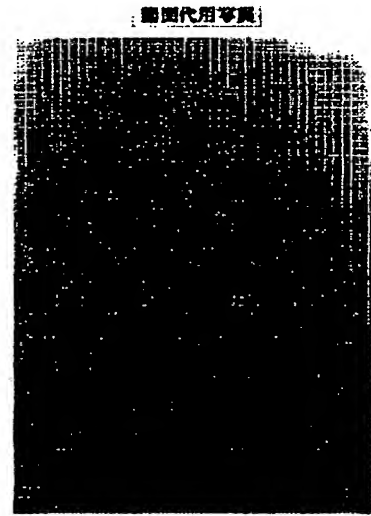
【補正方法】変更

【補正内容】

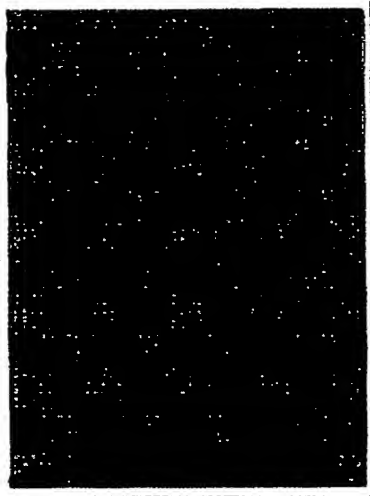
【図1】

化合物1のTEM（通
過型電子顕微鏡）による
撮影写真

【図2】



図面代用写真



化合物2のTEM（透
過型電子顕微鏡）による
撮影写真

フロントページの続き

(72)発明者 山田 達治
東京都北区神谷町三丁目7番6号 保土谷
化学工業株式会社東京工場内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.